

УДК 571.678

С.В. Іванов, д-р хім. наук
Л.Д. Масленнікова, канд. хім. наук
З.В. Грушак

ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПІНОГЕРМЕТИКУ НА ОСНОВІ МАКРОДІЗОЦІАНАТУ

Інститут екології та дизайну НАУ, e-mail: itt@nau.edu.ua

Викладено результати інфрачервоних спектроскопічних досліджень піногерметика, компонентами якого є макродізоціанат, поліамід і полімер, що містить метилольні групи, за методом базових ліній. Для збільшення каркасності піни застосовували оксиди.

Вступ

Останнім часом кількість авіаційних деталей, виготовлених із полімерних матеріалів, суттєво збільшилося до десяти тисяч. У пасажирських літаках використовується в середньому 2 % композиційних матеріалів на основі реактопластів, 4 % термопластів і 1 % гум. Завдяки використанню полімерних матеріалів маса основних матеріалів в авіації зменшилася на 10–40% [1].

Аналіз досліджень і публікацій

Метод інфрачервоної спектроскопії найбільш ефективний для дослідження полімерів і низькомолекулярних сполук. Поглинання інфрачервоного випромінювання пов'язано з коливанням молекули і відповідно її груп [2]. Взаємодія між групами впливає на зміну інтенсивності смуг поглинання і зміщення їх положення в інтервалі коливальних частот.

У низькомолекулярних сполуках, що мають кристалічну структуру, існує однозначний зв'язок між коливальним спектром цієї сполуки, її структурою і силами міжмолекулярної взаємодії. Унаслідок статичної природи полімерних об'єктів характер структури макромолекул і взаємодії між ними не має такої однозначності, хоча дана макромолекула в певних умовах має певний коливальний спектр. Проте цей спектр більшою мірою порівняно з низькомолекулярними сполуками залежить від фізичних впливів, що змінюють конформацію макромолекул та їх надмолекулярну структуру. У колиальному спектрі такі зміни знаходять відображення і це дає необхідну інформацію про структуру полімеру, що в свою чергу допомагає у вирішенні певних фізико-хімічних проблем.

Для кількісної обробки інфрачервоних спектрів використовують закон Ламберта – Бера:

$$T = \hat{O} / \hat{O}_0 = 10^{-\varepsilon d} \text{ і } D = \varepsilon \hat{n} d$$

де T – пропускання; Φ_0 , Φ – потік світла, що падає і проходить відповідно; ε – коефіцієнт ек-

стинції; c – концентрація; d – товщина шару зразка; D – оптична густина.

При виконанні закону Ламберта-Бера зв'язок між оптичною густиною і концентрацією виражається калібруючою прямою, що проходить через початок координат і має нахил εd . У більшості випадків не вдається знайти згадувану ізолювану лінію. Тоді замість закону Ламберта-Бера можна записати такий вираз [2]:

$$D(\tilde{\nu}) = cd + K(\tilde{\nu}),$$

де $\tilde{\nu}$ – хвильове число; $K(\tilde{\nu})$ – поправковий коефіцієнт.

Коефіцієнт $K(\tilde{\nu})$ враховує некомпенсовані витрати за рахунок відбиття і розсіювання світла в зразку і спектрометрі, а також вплив перекриття сусідніх смуг в спектрі. Таким чином, $K(\tilde{\nu})$ є базова лінія, яка характеризує спектрометр і умови вимірювання у випадку відсутності аналітичної смуги. Знаходження $K(\tilde{\nu})$ є основною операцією при кількісному аналізі. При цьому мова йде не про те, щоб знайти точно $K(\tilde{\nu})$, а про те, щоб знайти наближення, яке краще всього відтворює в умовах калібровки або реальних вимірювань, а також при порівнянні різних проб.

Якщо з обох боків аналітичної смуги є максимумами пропускання або монотонно змінюється фон, то як базова лінія вибирається дотична до цих максимумів, або, якщо наявний лише один максимум, то базовою може бути лінія, паралельна смузі 100 % пропускання (рис. 1).

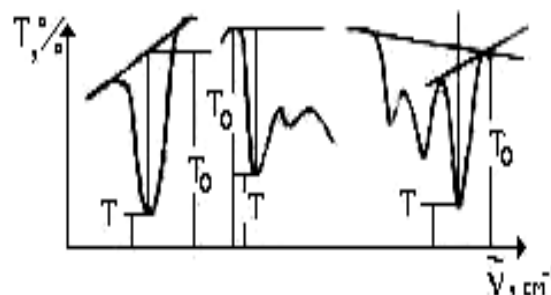


Рис. 1. Різні способи побудови базової лінії для смуг, що перекриваються

У тих випадках, коли декілька смуг розташовуються поряд, а їхні краї частково перекриваються, можна вибрати загальну базову лінію. Це вдається досягти за допомогою модифікованого методу базової лінії [3]. За цим методом як фон вибирається середнє значення різних базових смуг.

Подібна модифікація методу наведена в праці [2] для випадків, коли відсутні максимуми пропускання, через які можна провести дотичну.

Згідно з цим методом вибирають два хвильових числа $\tilde{\nu}_1$ і $\tilde{\nu}_2$ з двох боків від максимуму аналітичної смуги: при цьому різниці $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_{\max}$ і $\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_2$ не обов'язково мають бути рівними (рис. 2).

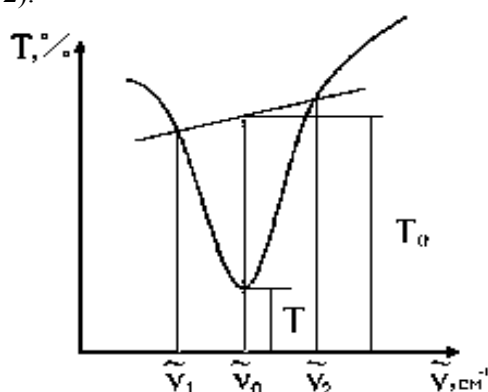


Рис. 2. Побудова базової лінії за Пірлотом

Після цього проводять базову лінію, яка перетинає криву при хвильових числах $\tilde{\nu}_1$ і $\tilde{\nu}_2$. Питання про те, який із описаних або подібних до методу базової лінії підходів доцільно застосовувати, вирішується для кожного конкретного випадку. Точки, що визначають положення базової смуги, не повинні зміщуватися при впливі на зразок, а також за наявності доповнювальних компонентів у пробі.

Метод базових ліній не доцільно застосовувати при сильному перекритті смуг поглинання. У цих випадках застосовують графічне або аналітичне розділення смуг. Проведено графічне розділення смуг коливання $\tilde{\nu}$ (CCI) різних поворотних ізомерів полівінілхлориду. При цьому виходили з припущення, що всі смуги із дослідженого комплексу смуг є симетричними і не відбувається перекриття смуг по краях. При такому аналізі аналітичну густину застосовують у вигляді суми:

$$D = \sum_{i=1}^N A_i + B, \quad (1)$$

де A_i – функція, пов'язана з інтенсивністю i -ї смуги поглинання; B – параметр, що характеризує положення лінії.

За допомогою методу найменших квадратів для A_i і B підбирають значення, при яких рівняння (1) є найкращим методом і описує експериментальні дані. Цим методом, ґрунтуючись на аналізі маятникових коливань CH_2 – групи, було розраховано розподілення блоків по довжинам у сополімері пропілену з етиленом [4]. Форма контуру i -ї смуги задавалася кривою. Для описання базової лінії використовували рівняння Лоренцо.

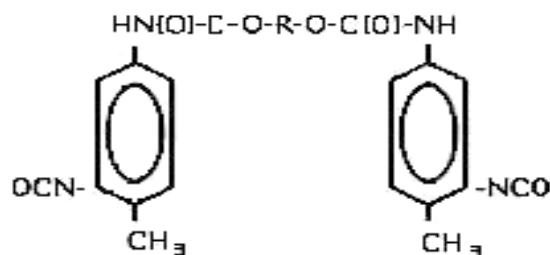
У праці [4] описано допоміжне упорядкування, що дозволяє представити інфрачервоний спектр у вигляді цифр. Застосування ЕОМ для розділення перекриваючих смуг описано в праці [5].

Постановка завдання

Нами була поставлена задача створити новий піногерметик, який мав би ряд суттєвих особливостей, серед яких висока адгезія до оброблюваної поверхні, здатність затвердівати при кімнатній температурі без затверджувача і каталізатора, та високий ступінь піноутворення.

Дослідження піногерметика методом базових ліній

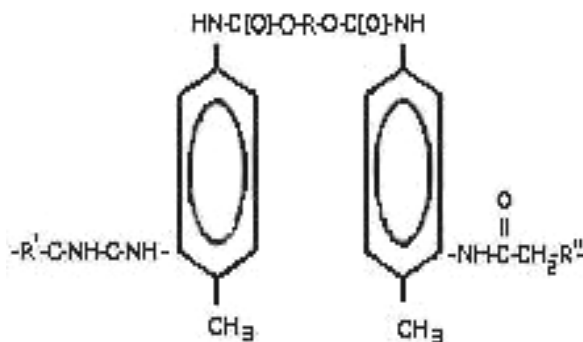
Основа герметика – макродіізоціанат



де R – оксифатичний фрагмент з молекулярною масою 1000–2000.

Іншими компонентами виступають поліамід і полімер, який містить метильні групи. Для збільшення каркасності піни застосовуються оксиди. Вочевидь, що з макродіізоціанатом буде проходити взаємодія за амідними групами, OH-групами і будуть утворюватись уретансечовини внаслідок взаємодії з водою та групами.

Ці хімічні взаємодії можна подати так:



де R^I – залишок поліаміду; R^{II} – залишок метильного полімеру.

Аналіз вихідного макрофрагменту на схемі дає можливість передбачити, що в затверділому герметику, який містить поліамід, кількість карбонілів буде меншою порівняно з системою, яка одержана при одночасній взаємодії поліаміду з метилольними групами. Це видно з інфрачервоних спектроскопічних досліджень оптичних густин [2] із спектрів за методом базових ліній (рис. 3).

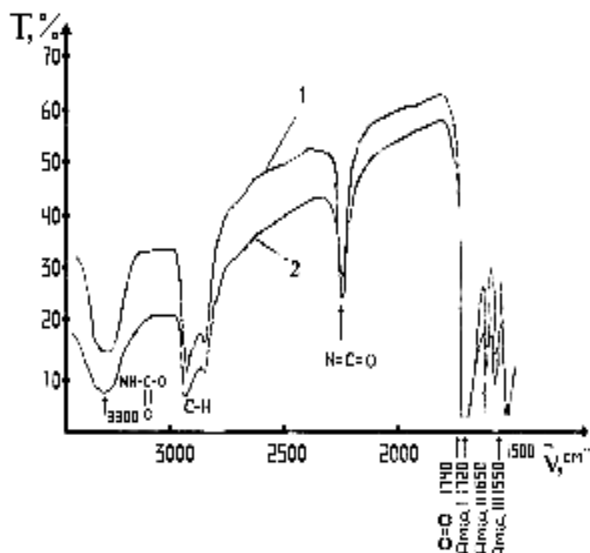


Рис. 3. Інфрачервоні спектри піногерметиків:
1 – одержаного з макродіізоціанату, поліаміду, TiO_2 ;
2 – одержаного з макродіізоціанату, поліаміду, полімеру з метилольними групами та TiO_2

Для полігерметика, одержаного з використанням поліаміду, оптична густина карбонільних груп, була розрахована за формулою

$$(D_{C=O})_{\text{IA}} = \frac{I_{\text{IA}}}{I_{\text{ai.ño}}} = 1,41.$$

З використанням поліаміду і полімеру з метилольними групами оптична густина тієї самої карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ більша, дорівнює

$$(D_{C=O})_{\text{ia.ñd, IA}} = \frac{I_{\text{ia.ñd, IA}}}{I_{\text{ai.ño}}} = 1,54.$$

За внутрішній стандарт вибрана смуга валентних коливань $\text{C}-\text{H}$ у метиленових групах $2880-2970 \text{ cm}^{-1}$.

Ураховуючи те, що поліаміди і полімери з метилольними групами вводяться в макродіізоціанат у дуже малих кількостях, інфрачервона спектроскопія може фіксувати зміни, які проходять у макродіізоціанаті (рис. 4).

За допомогою інфрачервоного спектра була розрахована оптична густина (за методом базових ліній) карбонільних груп макродіізоціанату, яка складає:

$$(D_{C=O})_{\text{IA}^2} = \frac{I_{C=O}}{I_{\text{a.ño}}} = 0,71.$$

Це вказує на те, що піногерметики містять більше ніж у два рази карбонільних груп порівняно з макродіізоціанатом.

Як видно з рис. 4, в області 2280 cm^{-1} у макродіізоціанаті проявляється інтенсивна смуга ізоціанатних груп ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) та уретанових ($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) груп (смуга поглинання 3300 cm^{-1}).

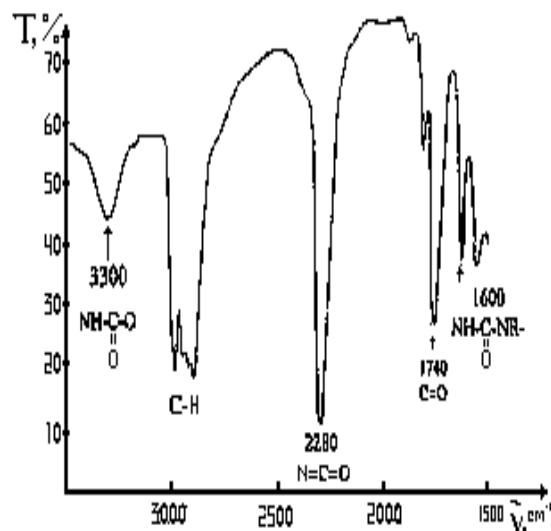


Рис. 4. Інфрачервоний спектр макродіізоціанату

В одержаних піногерметиках має місце смуга поглинання в області 2280 cm^{-1} , тобто існують нереалізовані ізоціанатні групи, що суттєво для реалізації їх при взаємодії з герметизуючою поверхнею. З огляду на це важливо було з'ясувати, де їх більше: у піногерметику, одержаному з використанням поліаміду чи у піногерметику з поліамідом і полімером з метилольними групами. Для цього визначено їх оптичні густини (рис. 3):

$$(D_{NCO})_{\text{IA}} = \frac{I_{\text{IA}}}{I_{\text{ai.ño}}} = 1,00;$$

$$(D_{NCO})_{\text{ia.ñd, IA}} = \frac{I_{\text{ia.ñd, IA}}}{I_{\text{ai.ño}}} = 1,2.$$

Одержані результати показують, що при вмісті в піногерметику полімеру з метилольними групами і поліаміду нереалізованих ізоціанатних груп трохи більше, що пов'язано із частковою хімічною взаємодією метилольних груп з поліамідом.

Важливо було оцінити відносну кількість залишкових ізоціанатних груп у полігерметиках. Для цього була визначена оптична густина ізоціанатних груп у макродіізоціанаті (рис. 4):

$$(D_{NCO})_{-NCO} = \frac{I_{NCO}}{I_{\text{ai.ño}}} = 3,2.$$

Це вказує, що залишкових ізоціанатних груп у полігерметиках у три рази менше, ніж в макродіізоціанаті.

Кількість непрореагованих груп можна регулювати залежно від співвідношення компонентів реакційної суміші. Це дозволяє регулювати споживчі властивості піногерметиків, включаючи величину спінювання, яка була в досліджуваних герметиках у 10 – 15 разів більша порівняно з об'ємом вихідної реакційної суміші.

Під час процесу піноутворення проходить формування уретанових і сечовинних груп (-NHCONH-) за рахунок хімічної взаємодії ізоціанатних груп – NCO з амідними групами, -OH групами і водою, що підтверджується спектрами (рис. 3) зі смугою поглинання уретанових груп в області 3300 см^{-1} і амідом I (1720 см^{-1}), амідом II (1650 см^{-1}), амідом III (1550 см^{-1}).

Під час процесу піноутворення синтезується полімер – поліуретансечовина з високою каркасністю макромолекул за рахунок амідів і сечовинних фрагментів макромолекул.

Висновки

Отже, наведені результати інфрачервоних спектроскопічних досліджень піногерметиків на

основі макродіізоціанату і поліаміду з метилольними групами дозволили визначити найефективніші методи одержання нового матеріалу і виявили основу вивчення механізмів формування піни за рахунок хімічної взаємодії компонентів реагуючої суміші, включаючи і наявну воду у вихідних матеріалах.

Це дало передумови для створення нових піногерметиків, які можуть бути використані в різних галузях промисловості, зокрема також для виробництва літаків, ракет і космічних апаратів.

Список літератури

1. Булатов Г.А. Пенополиуретаны и их применение на летательных аппаратах. – М. : Машиностроение, 1970. – 410 с.
2. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров: Пер. с нем. – М.: Химия, 1976. – 471 с.
3. Kimmer W., Schmals E. Z. Analytical Chemistry, 1976. – 232 p.
4. Pirlot G. Bull. Soc. Chim. Belg., 1979. – 328 s.
5. Pohl H. U. Dissertation, Koln, 1979. – 245 s.

Стаття надійшла до редакції 20.01.05.

С.В. Иванов, Л.Д. Масленникова, З.В. Грушак

Инфракрасные спектроскопические исследования пеногерметика на основе макродиизоцианата

Изложены результаты инфракрасных спектроскопических исследований пеногерметика, компонентами которого являются макродиизоцианат, полиамид и полимер, содержащий метилольные группы, методом базовых линий. Для увеличения каркасности пены использовали оксиды.

S.V. Ivanov, L.D. Maslennikova, Z.V. Gryshak

IR-spectroscopis investigation of foam hermetic on the basis of macroisocyanate

Results of foamhermetics with on the base of poliamide and polymer that contains methylol groups investigations have been presented. Oxides were used to increase (porsiv) hardntss of foam hermetics. IR-spectroscopis investigations have been performed by the basic lines method.